

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330175

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 40/02

C 0 4 B 40/02

A 0 1 K 61/00

A 0 1 K 61/00

T

// B 0 1 J 2/14

B 0 1 J 2/14

審査請求 未請求 請求項の数7 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-302300

(71) 出願人 000243755

満尾 浩治

(22) 出願日 平成9年(1997)9月30日

埼玉県新座市野寺2丁目10番24号

(31) 優先権主張番号 特願平9-114938

(72) 発明者 満尾 浩治

(32) 優先日 平9(1997)3月31日

埼玉県新座市野寺2丁目10番24号

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(54) 【発明の名称】 固形物

(57) 【要約】

【課題】 真珠核・装身具・建材・土木資材・水中生物育成等にも利用できる固形物の提供。

【解決手段】 ①セメント系及び又は石灰系と、水や生物系溶液の混合物や被覆物を、炭酸ガスの雰囲気下等で高圧養生したり炭酸水を含浸させること等で炭酸化させる。②混合物の消石灰又は生石灰に殻石又は貝殻を原料にしたものを使用し及び又は生物系溶液に貝肉系溶液を使用する。③十分に水和反応させて硬化させた後炭酸化させる。④水の蒸発を抑えて及び又は不足水を補給して養生し、十分に水和反応させて硬化させた後炭酸化させる。⑤表面に光沢を形成した後炭酸化させる。⑥表層部だけを炭酸化させる。⑦固形物が着色されているか着色した部分と非着色部分で構成されている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セメントと消石灰及び生石灰のうちの1又は2以上に、水と石灰系水溶液及び生物系溶液のうちの1又は2以上、或いは更に砂や砂利等の骨材・着色料・水滓・フライアッシュ・珪砂・シリカフューム・繊維・減水剤等を加えた混合物、又は該混合物の被覆層を成形物表面に設けた被覆物に、炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空気の雰囲気下で、炭酸ガスを非臨界状態や臨界状態又は超臨界状態にしての高圧養生・オートクレーブ養生・低圧にした後復圧する養生・又は低圧にした後高圧にする養生を施すか、或いは低圧養生・加熱・乾燥等により含水率を小さくした混合物又は被覆物を炭酸水に漬けたり圧力変化を利用する等して炭酸水を含浸させて炭酸化させ、或いは更に研磨・磨き・擦り・艶だしを行ったり、水、又は消石灰と反応する溶液に作用させながら、拭き取りや固形物相互の摩擦・擦り・磨き等を利用し、反応物や溶出物を表面に付着させないようにしてできたことを特徴とする固形物。

【請求項2】 請求項1記載の混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物に使用される消石灰又は生石灰が、殻石又は貝殻を原料にしてつくられたものであるか、及び又は、生物系溶液が、貝肉系溶液であって、着色されているか着色されていないことを特徴とする固形物。

【請求項3】 請求項1・2記載の混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物にセメントが含まれており、十分に水和反応させて硬化させた後炭酸化させたものであることを特徴とする固形物。

【請求項4】 請求項1・2記載の混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物にセメントが含まれており、水の蒸発を抑えて及び又は不足水を補給して養生し、十分に水和反応させて硬化させた後炭酸化させたものであることを特徴とする固形物。

【請求項5】 請求項1・2記載の混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物にセメントが含まれており、水の蒸発を抑えた結露水滴下防止養生を施して表面に光沢を形成した後、炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空気の雰囲気下で炭酸化させたものであることを特徴とする固形物。

【請求項6】 水の蒸発を抑えて及び又は不足水を補給して養生して十分に水和反応させるか、水の蒸発を抑えた結露水滴下防止養生を施して表面に光沢を形成した、組成が緻密で水や炭酸ガスを通し難い請求項1記載のセメント系混合物に、炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空気の雰囲気下で、炭酸ガスを非臨界状態や臨界状態又は超臨界状態にしての高圧養生、又は低圧にした後復圧する養生を施し、高圧状態の時間又は低圧にする時間を短くすることで、表層部だけ炭酸化させたことを特徴とする固形物。

【請求項7】 請求項3～6記載の固形物が、着色されているか、着色した部分と非着色部分で構成されている

ことを特徴とする固形物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、真珠核、指輪・イヤリング・ネックレス・ブレスレット等の装身具や数珠、建材、土木資材、水中生物育成等にも利用できる固形物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】真珠質には殻石（炭酸カルシウム的一种）とコンキオリン（蛋白質的一种）及び水が含まれ、真珠核にはドブ貝の殻を研磨した天然産のものが使用されていたが、最近少なくなり高価になって、貝殻に代わる真珠核の開発が要望されていた。コンクリートを海藻や貝類等の水中生物育成用を使用すると、アルカリが溶出して生育に不適である。着色したインターロッキングブロック等の着色したコンクリートやモルタルは、雨水等で2次白華が発生し表面が汚くなる。フライアッシュや焼却灰はその処置に困っていた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、真珠核として利用できるばかりか、装身具や数珠のみならず建材や土木資材或いは水中生物育成等にも利用でき、フライアッシュや焼却灰の有効利用にもなる固形物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】この発明で生物系溶液とは、蛋白質溶液及び又は澱粉質溶液をいう。蛋白質溶液とは、貝肉系溶液（アコヤガイ等の貝肉の絞り汁や、貝肉のエキス或いは貝肉のコラーゲン等）・水を加え熱溶したゼラチン溶液・水を加え熱溶した膠溶液・コラーゲン溶液・乳（動物の乳の他植物を傷めたとき出るアラビアゴム等の液や脱脂乳等の加工乳も含まれる。）・カゼイン溶液・卵白及び又は卵黄・豆乳またはその溶液等をいう。澱粉質溶液とは、片栗粉・葛粉・サツマイモ澱粉・馬鈴薯澱粉・米粉・麦粉・タピオカ粉・トウモロコシ粉・ナタデココ粉等の澱粉質に水を加え熱溶した澱粉質溶液・澱粉糖溶液・コンニャク溶液・セルロース溶液・ニトロセルロース溶液・ビスコース溶液・絹フィブロイン溶液・水を加え熱溶した寒天質溶液・熱溶したトコロテン溶液・水を加え熱溶したフノリ溶液等をいい、天然の果汁も含まれる。混合物には着色料を加えてもよく、着色料には、顔料・染料（イカや蛸の墨・ティル紫・コチニール等の動物性染料や、アイの葉・ムラサキの根・ベニバナの花・クチナシの実等からとれる植物性染料が含まれる。）・魚鱗箔・合成真珠箔・魚鱗箔系及びまたは合成真珠箔系パールエッセンス等が使用される。混合物を被覆する成形物には、金属・石・プラスチック・セラミック・ガラス・モルタル・コンクリート・炭酸カルシウム等を使用することができ、木等の型枠で成形したり、遠心力成形したり、押し出し成形したり、プレス成

形したり、プレス脱水成形したり、パイプレーションプレス成形したり、転動法で球状に成形する等所望の形に成形してよく、石灰石・硬質砂岩・霞石等の石をごろずり等で球状に成形してもよい。また研磨・磨き・擦り・艶だしは、固形物を粉と混ぜた攪拌、プラスチック微粒子の吹きつけ、研磨粉圧力吹きつけ、研磨粉スラリーの圧力吹きつけ、圧力水吹きつけ等で行うことができ、固形物相互の摩擦・擦り・磨き等は、ドラム内に固形物或いは更に水、又は消石灰と反応する溶液を一緒に入れて回転させること等で行うことができる。オートクレーブ養生とは高压蒸気養生をいい、混合物の水分が炭酸化に不足するとき利用できる。炭酸ガスの非臨界状態の高压養生とは略10気圧以上の非臨界高压養生をいう。石灰系水溶液とは、セメント・消石灰・生石灰等に水を加えてできる水酸化カルシウム又はこれを主体とするセメント廃水や石灰水等の未飽和又は飽和水溶液をいう。セメントにはポルトランドセメント・白色ポルトランドセメント・各種混合セメント等を使用でき、炭酸ガスには液状炭酸ガスを使用することができる。

【0005】この発明の固形物は以下の通りである。

①セメントと消石灰及び生石灰のうちの1又は2以上に、水と石灰系水溶液及び生物系溶液のうちの1又は2以上、或いは更に砂や砂利等の骨材・着色料・水滓・フライアッシュ・珪砂・シリカフェーム・繊維・減水剤等を加えた混合物、又は該混合物の被覆層を成形物表面に設けた被覆物に、炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空氣の雰囲気下で、炭酸ガスを非臨界状態や臨界状態又は超臨界状態にしての高圧養生・オートクレーブ養生・低圧にした後復圧する養生・又は低圧にした後高圧にする養生を施すか、或いは低圧養生・加熱・乾燥等により含水率を小さくした混合物又は被覆物を炭酸水に漬けたり圧力変化を利用する等して炭酸水を含浸させて炭酸化させ、或いは更に研磨・磨き・擦り・艶だしを行ったり、水、又は消石灰と反応する溶液に作用させながら、拭き取りや固形物相互の摩擦・擦り・磨き等を利用し、反応物や溶出物を表面に付着させないようにしてできたことを特徴とする。

【0006】②上記①記載の混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物に使用される消石灰又は生石灰が、霞石又は貝殻を原料にしてつくられたものであるか、及び又は、生物系溶液が、貝肉系溶液であって、着色されているか着色されていないことを特徴とする。

③上記①・②記載の混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物にセメントが含まれており、十分に水和反応させて硬化させた後炭酸化させたものであることを特徴とする。

④上記①・②記載の混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物にセメントが含まれており、水の蒸発を抑えて及び又は不足水を補給して養生し、十分に水和反応させて硬化させた後炭酸化させたものであることを特徴とす

る。

⑤上記①・②記載の混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物にセメントが含まれており、水の蒸発を抑えた結露水滴下防止養生を施して表面に光沢を形成した後、炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空氣の雰囲気下で炭酸化させたものであることを特徴とする。

⑥水の蒸発を抑えて及び又は不足水を補給して養生して十分に水和反応させるか、水の蒸発を抑えた結露水滴下防止養生を施して表面に光沢を形成した、組成が緻密で水や炭酸ガスを通し難い上記①記載のセメント系混合物に、炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空氣の雰囲気下で、炭酸ガスを非臨界状態や臨界状態又は超臨界状態にしての高圧養生、又は低圧にした後復圧する養生を施し、高圧状態の時間又は低圧にする時間を短くすることで、表層部だけ炭酸化させたことを特徴とする。

⑦上記③～⑥記載の固形物が、着色されているか、着色した部分と非着色部分で構成されていることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】

①セメントと消石灰及び生石灰のうちの1又は2以上に、水と石灰系水溶液及び生物系溶液のうちの1又は2以上、或いは更に砂や砂利等の骨材・着色料・水滓・フライアッシュ・珪砂・シリカフェーム・繊維・減水剤等を加えた混合物を、球状又は板状等任意の形状に成形するか、球状に成形した成形物表面に上記混合物を転動法等により付着させて混合物被覆層を設けたり、板状等任意の形状の成形物表面に吹きつけ等により上記混合物被覆層を設けた被覆物に、炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空氣の雰囲気下で、炭酸ガスを非臨界状態や臨界状態又は超臨界状態にしての高圧養生・オートクレーブ養生・真空吸引等により低圧にした後復圧する養生・又は真空吸引等により低圧にした後高圧にする養生を施すか、或いは低圧養生・加熱・乾燥等により含水率を小さくした混合物又は被覆物を炭酸水に漬けたり圧力変化を利用する等して炭酸水を含浸させて炭酸化させ、或いは更に研磨・磨き・擦り・艶だしを行ったり、水、又は消石灰と反応する溶液に作用させながら、拭き取りや固形物相互の摩擦・擦り・磨き等を利用し、反応物や溶出物を表面に付着させないようにして固形物をつくった。

【0008】上記固形物で、炭酸ガスの超臨界状態の雰囲気下で養生したもの等、炭酸化が十分行われて、水に漬けても水酸化カルシウムが溶出しなものは、研磨・磨き・擦り・艶だし等を行って、また、炭酸ガスの非臨界状態の雰囲気下で高圧養生したものや、炭酸水を含浸させたもので、炭酸化が十分でないものは、水、又は消石灰と反応する溶液に作用させながら、拭き取りや固形物相互の摩擦・擦り・磨き等を利用し、反応物や溶出物を表面に付着させないようにすることで、水酸化カルシウムが溶出しなくなり、真珠核・装身具・建材・土木資

材・水中生物育成用固形物等に利用できる。尚混合物又は被覆物は、研磨・磨き・擦り・艶だし等を行ってから炭酸化させてもよい。炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空気による炭酸化は、混合物の空隙や炭酸化する混合物と容器の容積により異なるが、炭酸ガスを加えた空気の場合、炭酸ガスは少なくとも空気の5%以上好ましくは10%以上が望ましい。炭酸ガスは31.1℃・75.5気圧で臨界点に達し、温度と圧力がそれ以上になると超臨界状態となり、臨界状態・非臨界状態も含めて、所望の形に成形した混合物や、成形物の混合物被覆層に炭酸ガスが短時間かつ容易に侵入して炭酸化され、水酸化カルシウムが溶出しなくなる。また水分の少なくなった石灰系混合物や多量のゲルが生成して水分が少なくなったセメント系混合物を高圧養生したり、高圧養生後極緩慢に復圧すると表面に炭酸カルシウムが吹き出しにくい。炭酸カルシウムの生成は固形物を低吸水性にし高強度化させる。

【0009】②上記①記載の混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物に使用される消石灰又は生石灰に、霞石又は貝殻を原料にしてつくられたものを使用するか、及び又は、生物系溶液に、貝肉系溶液を使用して、着色されているか着色されていない固形物をつくった。上記固形物で十分に炭酸化し艶だし等を行ったものは真珠核や装飾品等に好適である。

③上記①・②記載のセメントを含む混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物を、十分に水和反応させて硬化させた後炭酸化させて固形物をつくった。する。水和反応によりゲルが十分に生成してから（水和反応が50%以上好ましくは80%以上進んでから）炭酸化させるので、ゲルと炭酸カルシウムの生成で低吸水性高強度化し、しかも2次白華の発生が極めて少なくなるか発生しない。

④上記①・②記載のセメントを含む混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物を、水の蒸発を抑えて及び又は不足水を補給して養生（オートクレーブ養生を含む）し、十分に水和反応させて硬化させた後炭酸化させて固形物をつくった。上記固形物は、混合物を超音波スプレーから出る微水滴で養生したり、表面に水や石灰水を溜めて養生したり、水中や石灰水中で養生したり、水や湯をかけながら養生したり、水や湯をかけながら蒸気養生したり、水や湯の蒸発面を養生室内に設けて蒸気養生したりする等、水の蒸発を抑えて及び又は不足水を補給して養生し、水和反応によりゲルが十分に生成してから炭酸化させるので、ゲルと炭酸カルシウムの生成で低吸水性高強度化する。

【0010】⑤上記①・②記載のセメントを含む混合物又は被覆物の被覆層を形成する混合物を、水の蒸発を抑えた結露水滴下防止養生（オートクレーブ養生を含む）を施して表面に光沢を形成した後、炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空気の雰囲気下で、非臨界高圧状態・超臨界

状態・又はは臨界状態で炭酸化させて固形物をつくった。水の蒸発を抑えた結露水滴下防止養生は、養生室内側に外気温を遮断する厚さの断熱材層を設けたり天井に発熱層を設け、水や湯の蒸発面を養生室内に設けその発生蒸気で蒸気養生すること等で行うことができ、養生室が密閉室であると湿度95%以上の養生が可能であり、結露水滴下しないので固形物が汚損されず、低吸水性高強度で、その後の炭酸化で2次白華が抑制され、更に低吸水性高強度化する。断熱材層の表面に撥水材層を設けてもよい。

⑥水の蒸発を抑えて及び又は不足水を補給して養生して十分に水和反応させるか、水の蒸発を抑えた結露水滴下防止養生を施して表面に光沢を形成した、組成が緻密で水や炭酸ガスを通し難い上記①記載のセメント系混合物に、炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空気の雰囲気下で、炭酸ガスを非臨界状態や臨界状態又は超臨界状態にしての高圧養生、又は低圧にした後復圧する養生を施し、高圧状態の時間又は低圧にする時間を短くすることで、表層部だけ炭酸化させた固形物をつくった。上記固形物は鉄筋コンクリート等の配筋された混合物の炭酸化に有効であり、内部は炭酸化されていないので鉄筋等の腐食を防止することができる。所望厚さ炭酸化する高圧状態の時間又は低圧にする時間は実験値で定めることが好ましい。

⑦着色されているか、着色した部分と非着色部分で構成されている上記③～⑥記載の固形物をつくった。固形物は2次白華の発生が極めて少ないか発生しないので、着色したインターロッキングブロック・着色したスレートや厚型スレート・着色した繊維入り壁材等に利用され、全部を着色したものであってもよく、表面層等1部を着色したものであってもよい。

【0011】

【実施例】

①…消石灰・生石灰・セメントのうちの1又は2以上500部に、卵白及び又は卵黄60部に水300部を加えてミキシングした卵系溶液340部・牡蠣又はアコヤガイの貝肉に水400部を加えてミキシングし、これを布で漉した貝肉エキス溶液340部・低脂肪牛乳340部・ゼラチン含有量5/70の加熱水溶液340部・豆乳380部の異なる蛋白質溶液を混合して混合物をつくり板状等の任意の形状に成形したり、コンクリート板等所望形状の成形物に吹きつけ等により上記混合物被覆層を設ける一方、転動法（円筒型の側壁部と底部の回転板からなる造球機を使用し、回転板上に消石灰・生石灰・セメントのうちの1又は2以上の粉体を供給して回転板を回転させ、水・石灰系水溶液・生物系溶液のうちの1又は2以上を噴霧しながら造球して生物系溶液等の液滴に粉体を付着或いは付着含浸させ、これを転動させながら更に生物系溶液等の液体とセメント等の粉体を付着或いは付着含浸させ多積層して混合物の球を形成する。ガ

ラス・セラミック・炭酸カルシウム・モルタル・プラスチック・金属等の粒子や球状成形物を核にしてその外側に生物系溶液と粉体を付着或いは付着含浸させて多積層させてもよい。)により直径1cm程度の球をつくり、炭酸ガスの超臨界状態の雰囲気下等高压で養生したり炭酸水を含浸させる等して炭酸化させ、研磨・磨き・擦り・艶だし等を行い固形物を得た。尚、非臨界状態の高压養生や炭酸水含浸等で炭酸化が十分でないときは、水、又は消石灰と反応する溶液に作用させながら、拭き取りや固形物相互の摩擦・擦り・磨き等を利用し、反応物や溶出物を表面に付着させないようにして固形物をつくった。混合物は着色料を加えたものでもよい。炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空気の雰囲気下における超臨界状態での高压養生等による炭酸化は、未固化又は未硬化状態で行ってもよく、セメント系混合物の水和反応を十分に行わせて多量のゲルを生成したり、マイティ150等の減水剤を加えたセメント系混合物に水の蒸発を抑えた結露水滴下防止養生を施して光沢を出したり、石灰系混合物を空気中の炭酸ガスと反応させて固化させてから行ってもよい。容器内で極緩慢に水を蒸発させる空気中養生は微細な炭酸カルシウムを生成する。

【0012】②…非臨界状態の高压養生を施した上記①記載の球状固形物を、濃度0.5%の塩水(消石灰と反応するものであれば溶液の種類を問わない。)または水の存在下で溶出物や反応物が球状固形物表面に付着しないように、パン型ミキサー、回転ドラム、或いは回転板等で、転動させながら擦り合わせることを24時間行ったものは表面に光沢が生じ、48時間水に漬けても光沢が消えなかった。また、球状固形物だけでなく、他のセラミックス等のボールと混ぜて転動させても、同様な結果を得た。固形物が表面光沢を形成した板の場合は、水または塩水等の溶出物と反応する物質の水溶液の存在下で、板表面を回転ブラシや回転モップ等により擦ったり拭くことを24時間行った。これも48時間水に漬けて光沢が消えなかった。水や塩水が溶出物や反応物で汚れたら取り替えて作業することが好ましい。任意の形状の固形物には微小プラスチック粒子の吹きつけ等で表面に光沢を出すことができる。

【0013】③…表層が着色されたインターロッキングブロック・表層又は全体が着色された空洞ブロック・表層又は全体が着色されたスレート・表層又は全体が着色された厚型スレート・表層又は全体が着色された繊維入り壁材等のセメント系固形物(硬化物)に、炭酸ガス又

は炭酸ガスを加えた空気の雰囲気下で、炭酸ガスを非臨界状態や臨界状態又は超臨界状態にしての高压養生・オートクレーブ養生・低压にした後復圧する養生・又は低压にした後高压にする養生を施して、2次白華抑制を行った。上記固形物には市販の固形物を使用することができ、

④…フライアッシュ又は焼却灰200部にポルトランドセメント100部を加え、適量の水又は飽和石灰水と混練して成形し、水の蒸発を抑えて及び又は不足水を補給して養生し、水和反応によりゲルが十分に生成してから、炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空気の雰囲気下で、炭酸ガスを非臨界状態や臨界状態又は超臨界状態にしての高压養生・オートクレーブ養生・低压にした後復圧する養生・又は低压にした後高压にする養生を施して炭酸化させた。ゲルと炭酸カルシウムの生成で、フライアッシュ又は焼却灰の配合量が大であるに係わらず高強度を得ることができ、セメントに対するフライアッシュ及び又は焼却灰の量が少ないと低吸水性又は難吸水性化する。実用的には、セメント1重量部に対しフライアッシュ及び又は焼却灰0.5〜3重量部の配合が望ましい。

⑤水の蒸発を抑えて及び又は不足水を補給して養生し、十分に水和反応させた組成が緻密で水や炭酸ガスを通し難い配筋したセメント系混合物(鉄筋コンクリート)に炭酸ガス又は炭酸ガスを加えた空気の雰囲気下で、炭酸ガスを超臨界状態にしての高压養生を施し、高压状態の時間を短くすることで所望厚さの表層部だけ炭酸化させた固形物を得た。

#### 【0014】

【発明の効果】この発明の固形物は、炭酸化が深部にまで及ぶので2次白華の発生が極めて少ないか発生せず、高強度化や低吸水性化或いは難吸水性化するので、建材や土木資材等に利用でき、フライアッシュや産業廃棄物或いは生活ゴミの焼却灰の有効利用にもなる。生物系溶液を使用してつくり磨いたり艶だしたものは深みのある光沢を生じて、真珠核・装身具・数珠・各種造形物・水中生物育成用等にも利用することができ、マニキュアやパール・エッセンス等を塗ると、好みの装身具や建材として利用できる。また、真珠貝の外套膜小片と固形物を一緒に真珠貝の生殖腺の中に移植して有核真珠を養殖することができる他、カラスガイ・マベ・エゾアワビ・アコヤガイ等の真珠貝・牡蠣等の外套膜と貝殻との間に固形物を挿入して、半形真珠や半形真珠様装身具を作ることできる。